



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 12 889 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 L 77/06
C 09 J 7/00

②① Aktenzeichen: 102 12 889.8
②② Anmeldetag: 22. 3. 2002
④③ Offenlegungstag: 2. 10. 2003

DE 102 12 889 A 1

⑦① Anmelder:
epurex films GmbH & Co. KG, 29664 Walsrode, DE

⑦④ Vertreter:
Zobel, M., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51061 Köln

⑦② Erfinder:
Cassel, Antoine, Dipl.-Ing., 29664 Walsrode, DE;
Schultze, Dirk, Dipl.-Chem. Dr., 29664 Walsrode, DE;
Fiedler, Detlef, 53113 Bonn, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Copolyamid Mischung und deren Verwendung zur Herstellung einer flexiblen Heisserschmelzklebefolie
- ⑤⑦ Beschrieben wird eine Copolyamid-Mischung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens
- a) 10-95 Gew.-% eines Copolyamids auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer C₆-C₂₀, gegebenenfalls aminosubstituierten Dicarbonsäure,
 - b) 5-90 Gew.-% eines Copolyamids, welches Polyethersequenzen aufweist und
 - c) gegebenenfalls 5-50 Gew.-% weitere Copolyamide sowie gegebenenfalls 0,5-15 Gew.-% Additive enthält, wobei die Gew.-%-Angaben sich jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen. Weiterhin wird die Verwendung dieser Copolyamid-Mischung zur Herstellung einer Schmelzklebefolie beschrieben.

DE 102 12 889 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Harz-Mischung von verschiedenen Copolyamiden: mindestens ein Copolyamid auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure, und mindestens ein zweites Copolyamid mit eingebauten Polyethersequenzen. Eine Folie lässt sich durch Extrusion dieser Mischung erhalten. Die Folie wird als Heißschmelzklebefolie verwendet.

[0002] Copolyamide auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure sind z. B. aus der Patentschrift DE-A 37 30 504 bekannt. Copolyamide dieser Patentschrift enthalten als Grundbausteine Caprolactam, Laurinlactam und ein Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure. Sie weisen Schmelzpunkte im Bereich von 105–120°C auf und werden in Form von Pulvern oder in Form von Heißsiegeldispersio-

nen als Heißschmelzkleber verwendet.

[0003] In der EP-A 627 454 wird die Verwendung von Copolyamiden als Schmelzkleber zum Heißsiegeln offenbart.

[0004] Es ist ferner bekannt, aus Polyamiden Heißschmelzklebefolien beispielsweise durch Blasfolienextrusion oder Breitschlitzdüsenextrusion herzustellen. Wegen ihrer langsamen Rekristallisation und ihrer hohen Klebrigkeit im nicht-

kristallinen Zustand lassen sich allerdings nur Polyamide mit Schmelzpunkten oberhalb etwa 180°C ohne weitere Maßnahmen zu Folien extrudieren. Diese Folien können unmittelbar nach der Extrusion aufgewickelt werden, ohne dass es zu einem Verkleben kommt. Allerdings sind Folien aus Polyamiden mit den genannten hohen Schmelzpunkten für viele Einsatzzwecke ungeeignet, beispielsweise für das Heißsiegeln empfindlicher Textilien. Außerdem erfordert ihre Verwendung einen hohen Energieaufwand.

[0005] Polyamide mit niedrigerem Schmelzpunkt können einwandfrei zu Folien extrudiert werden, wenn Maßnahmen getroffen werden, die ein Verkleben der aufgewickelten Folien verhindern. Es ist bekannt, zu diesem Zweck das Polyamid auf eine Trägerfolie z. B. aus Polyethylen oder auf Silikonpapier zu extrudieren. Beim Aufwickeln verhindert die Zwischenlage aus Polyethylen oder Silikonpapier ein Verkleben der Polyamidfolie. Nach Beendigung der Rekristallisation, die durch Temperung des Materials beschleunigt werden kann, und vor der Verwendung der Polyamidfolie als Heiß-

siegelfolie muss die Zwischenlage entfernt werden. Die Anwendung einer derartigen Zwischenlage und ihre Entfernung sowie eine zwischenzeitliche Temperung sind außerordentlich material- und arbeitsaufwendig und damit unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten nachteilig.

[0006] Aus der DE-A 21 14 065 sind Verfahren bekannt, bei denen im frischen Zustand zum Verkleben neigende Polyamide zusammen mit einem als Trennschicht dienenden Material zu einem zweischichtigen Schlauch extrudiert werden. Auch diese Verfahren sind sehr aufwendig und erfordern das Entfernen der Trennschicht nach der Rekristallisation des Polyamids.

[0007] Die geschilderten Probleme können teilweise durch Anwendung von sogenannten Antiblockmitteln gemildert werden. Diese wirken jedoch adhäsionsmindernd und verschlechtern die Klebeeigenschaften der Heißschmelzklebefolien.

[0008] Aus der DE-A 195 12 004 sind Copolyamide auf Basis einer äquimolaren Kombination aus Piperazin und einer Dicarbonsäure bekannt. Diese äußerst schnell kristallisierenden Copolyamide ermöglichen eine Folienextrusion ohne Trägerhilfe und ohne jeden Zusatz von Antiblockmittel, ohne dass im Falle einer Breitschlitzdüsenextrusion ein Verblocken oder Verkleben auf der Wickenrolle stattfindet bzw. bei einer Schlauchfolienextrusion ein Verkleben des flachgelegten Schlauches in der Flachlegung bzw. Abquetschung und ein Verkleben auf dem Wickel erfolgt.

[0009] Diese extrudierten Monofolien besitzen aber den Nachteil, dass sie durch die äußerst schnelle Kristallisation rasch eine hohe Steifigkeit erlangen, die z. B. bei der Schlauchfolienextrusion zur Faltenbildung in der Flachlegung führt. Die Folien sind zu steif und können nicht mit dem gewünschten Aufblasverhältnis in einer hohen Breite extrudiert werden. Außerdem sind bei der Weiterverarbeitung (z. B. Kaschierung oder Perforierung) solche spröden und steifen Folien von Nachteil: bei Bahnspannungsunterschieden können Falten oder Bahnabrisse eintreten.

[0010] Es stellte sich daher die Aufgabe, eine Schmelzklebemasse mit einem erheblich unter 180°C liegenden Schmelzpunkt bereitzustellen, welche als Schmelzklebefolie trotzdem trägerfrei und ohne Anwendung von Antiblockmitteln extrudiert und ohne zu verkleben unmittelbar nach der Extrusion aufgewickelt werden kann. Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, diese Schmelzklebefolie flexibel genug und nicht zu steif zu gestalten, um diese z. B. bei der Schlauchfolienextrusion faltenlos und mit den üblichen Aufblasverhältnissen extrudieren und aufweiten zu können, ohne nachteilige Nachkristallisation auf der Rolle nach Extrusion, die ein Ablösen der Folie aus dem Kern verursachen könnte. Außerdem soll die Schmelzklebefolie gute Eigenschaften zu PVC aufweisen: Haftung zu PVC, Weichmacherbeständigkeit, Weichmacherbarriere.

[0011] Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe durch eine Harz-Mischung verschiedener Copolyamide gelöst, wobei mindestens ein Copolyamid auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure mit mindestens einem zweiten Copolyamid gekennzeichnet durch den Einbau von Polyethersequenzen gemischt wird. Die Mischung eignet sich zum Extrudieren, Aufweiten im Blasfolienprozeß, lässt sich trennschicht- und faltenfrei wickeln. Die Folie wird als Heißschmelzklebefolie verwendet.

[0012] Die Erfindung betrifft eine Mischung von Copolyamiden, dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens

- a) 10–95 Gew.-% eines Copolyamids auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer C₆–C₂₀ gegebenenfalls aminosubstituierten Dicarbonsäure
- b) 5–90 Gew.-% eines Copolyamids, welches Polyethersequenzen aufweist und
- c) gegebenenfalls 5–50 Gew.-% weitere Copolyamide sowie gegebenenfalls 0,5–15 Gew.-% Additive enthält, wobei die Gew.-%-Angaben sich jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

[0013] Die erfindungsgemäße Copolyamid-Mischung besitzt eine erheblich unter 180°C liegende Schmelztemperatur (gemessen nach DIN 53 736 B), in einer besonders bevorzugten Ausführung eine Schmelztemperatur zwischen 100 bis 140°C (gemessen nach DIN 53 736 B).

[0014] Unter einer äquivalenten Menge an Piperazin und C₆-C₂₀-Dicarbonsäure wird eine im Bezug auf die chemischen Funktionalitäten für die Kondensation gleiche Anzahl verstanden.

[0015] Bevorzugt ist die unter a) eingesetzte C₆-C₂₀-Dicarbonsäure, eine Säure aus der Gruppe Dodecansäure, 12-Aminododecansäure und 11-Aminoundecansäure.

[0016] Besonders bevorzugt enthalten unter a) genannte Copolyamide:

- 1) 40–95% einer äquimolaren Kombination aus Piperazin und Dodecandisäure und
- 2) 5–60% 12-Aminododecansäure und/oder 11-Aminoundecansäure.

[0017] Unter a) genannte Copolyamide besitzen bevorzugt eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C (gemessen nach ISO 1133) von 0,5 bis 25 cm³/10 min. besonders bevorzugt 1,5 bis 5 cm³/10 min.

[0018] Unter b) genannte Copolyamide enthalten eingebaute Polyethersequenzen, in der Regel Polyethersequenzen auf der Grundlage von Ethylenoxid-Polymerisaten, in einer besonders bevorzugten Ausführung sind es Polyamide6/Polyamide 6.6/ Polyamide 12 Terpolymere mit eingebauten Polyethersequenzen. In einer besonders bevorzugten Ausführung enthalten die Copolyamide Polyethylenglycol-Sequenzen.

[0019] Unter b) genannte Copolyamide besitzen eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C (gemessen nach ISO 1133) von 5 bis 50 cm³/10 min. besonders bevorzugt von 15 bis 30 cm³/10 min.

[0020] Üblicherweise besitzen unter a) genannte Copolyamide einen erheblich unter 180°C liegenden Schmelzpunkt, sind als Folie trotzdem trägerfrei und ohne Anwendung von Antiblockmitteln extrudierbar und ohne zu verkleben unmittelbar nach der Extrusion aufzuwickeln. Solche Polyamide sind aber nicht genug flexibel, um bei der Schlauchfolienextrusion faltenlos und mit einem üblichen Aufblasverhältnis extrudierbar zu sein, ohne Nachkristallisation auf der Rolle nach Extrusion, die ein Ablösen der Folie aus dem Kern verursachen könnte.

[0021] Überraschenderweise gelang es durch einen Zusatz von dem unter b) genannten Copolyamid, die Folie flexibler zu gestalten, und die Steifigkeit genug zu reduzieren, um die Mischung faltenfrei als Folienschlauch extrudieren zu können, trägerfrei, ohne Anwendung von Antiblockmitteln und ohne zu verkleben unmittelbar nach der Extrusion aufwickelbar. Bei der erfindungsgemäßen Mischung wird durch den Zusatz vom unter b) genannten Copolyamid die Kristallisation vom unter a) genannten Copolyamid überraschenderweise nicht zu stark beeinflusst oder zu stark verzögert, so dass keine Nachkristallisation auf der Folirolle festzustellen ist, das heißt, kein Ablösen der Folie aus dem Kern, und dass die hervorragenden Heißschmelzklebeeigenschaften vom unter a) genannten Copolyamid mit dem Einsatz vom unter b) genannten Copolyamid nicht wesentlich reduziert werden.

[0022] Die erfindungsgemäßen Mischungen können Additive, Stabilisatoren oder andere Hilfsmittel z. B. Copolyolefine, Wachse und/oder Silikate z. B. zur Anpassung der gewünschten Eigenschaften, enthalten.

[0023] Die Herstellung der Copolyamiden erfolgt nach den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, beispielsweise durch hydrolytische Polykondensation der Aufbaukomponenten. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden sind beispielsweise beschrieben in Elias, Makromoleküle, Band II, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1992).

[0024] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolyamid-Mischungen zur Herstellung einer flexiblen Heißklebefolie, bevorzugt nach einem Folienextrusionsverfahren, insbesondere nach einem Blasenextrusionsverfahren.

[0025] Für die Folienextrusion der Copolyamide wird üblicherweise ein Einschneckenextruder an einen Blaskopf mit einem konzentrischen Ringschlitz angeschlossen. Der produzierte Schlauch wird dann mittels Quetschwalzen zusammengelegt, der anschließend mittels eines Messers an den Rändern beschnitten wird. Die einzelnen Bahnen werden dann getrennt und auf Pappkerne aufgewickelt.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind aus den erfindungsgemäßen Copolyamid-Mischungen hergestellte Heißschmelzklebefolien.

Beispiele

Prüfmethoden

[0027] Das Flächengewicht wird gemäß der DIN 53 352, der Erweichungsbereich nach der unten beschriebenen Abziehmethode, die Bruchspannung, Spannung 50%, Spannung 100% gemäß der EN ISO 527 gemessen.

Beschreibung von der Abziehmethode zur Bestimmung des Erweichungsbereiches mit der Kofler-Heizbank

[0028] Der Erweichungsbereich ist ein Anhaltspunkt für das Wärmeverhalten der Folie. Die Temperatur wird in °C gemessen. Es wird eine sogenannte Kofler-Heizbank (Typ WME, Fa. Wagner und Munz) eingesetzt.

[0029] Die Kofler-Heizbank wird angeheizt (Anheizzeit von ca. 45 min.).

[0030] Von der zu messenden Folie werden Folienstreifen von ca. 20 cm Länge und ca. 4 mm Breite geschnitten und auf die Kofler-Bank gelegt. Nach ca. 2 min wird die Messung durchgeführt.

[0031] Die Probe wird langsam, startend von der niedrigsten zur höchsten Temperatur, in einem ca. 90° Winkel zu der Kofler-Bank, senkrecht nach oben abgezogen. Die Stelle, an der die Folie reißt und der Rest der Folie auf der Kofler-Bank haften bleibt, ist der Erweichungspunkt. Es werden pro Muster 5 Messungen durchgeführt. Von den 5 Werten einer Meßreihe wird der niedrigste und höchste Wert als Erweichungsbereich angegeben, z. B. 110–120°C.

Eingesetzte Copolyamide

[0032] Die Copolyamid (1), (2) und (3) wurden als Basis für verschiedene Mischungen verwendet.

[0033] Das Copolyamid (1) (analog Copolyamid a) enthält Piperazin, Dodecandicarbonsäure und Aminododecansäure. Das Copolyamid (1) besitzt einen Schmelzpunkt von 105 bis 114°C und eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C von 2 cm³/10 min. jeweils gemessen nach DIN 53 736 B und ISO 1133.

[0034] Das Copolyamid (2) (analog Copolyamid b) enthält Aminododecansäure, Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Polyethylenglycol. Das Copolyamid (2) besitzt einen Schmelzpunkt von 105 bis 113°C und eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C von 21 cm³/10 min. jeweils gemessen nach DIN 53 736 B und ISO 1133. Das Copolyamid (3) (analog Copolyamid c) enthält Piperazin, Sebazinsäure und Aminododecansäure. Das Copolyamid (3) besitzt einen Schmelzpunkt von 109 bis 115°C und eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C von 3,8 cm³/10 min. jeweils gemessen nach DIN 53 736 B und ISO 1133.

Beispiel 1

[0035] Eine Harzmischung aus 90% Copolyamid (1) und 10% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Beispiel 2

[0036] Eine Harzmischung aus 80% Copolyamid (1) und 20% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Beispiel 3

[0037] Eine Harzmischung aus 67% Copolyamid (1) und 33% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Beispiel 4

[0038] Eine Harzmischung aus 50% Copolyamid (1) und 50% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Beispiel 5

[0039] Eine Harzmischung aus 35% Copolyamid (1) und 65% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Vergleichsbeispiel 1

[0040] Eine Harzmischung aus 100% Copolyamid (1) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Vergleichsbeispiel 2

[0041] Eine Harzmischung aus 85% Copolyamid (1) und 15% Copolyamid (3) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

Vergleichsbeispiel 3

[0042] Eine Harzmischung aus 100% Copolyamid (2) wird gemäß dem an sich bekannten Blasenextrusionsverfahren zu einer Blasfolie ausgeformt, beschnitten und aufgewickelt.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 4	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
Zusammensetzung	90% CoPA 1 10% CoPA 2	80% CoPA 1 20% CoPA 2	67% CoPA 1 33% CoPA 2	50% CoPA 1 50% CoPA 2	50% CoPA 1 50% CoPA 2	35% CoPA 1 65% CoPA 2	100% CoPA 1	85% CoPA 1 15% CoPA 3	100% CoPA 2
Flächengewicht Folie	55	52	53	51	52	52	52	48	25
Bruchspannung längs/quer [Mpa]	70/63	56/67	52/50	50/33	46/30	85/87	85/87	81/70	30/25
Spann. 50% längs/quer [Mpa]	20/15	16/16	16/12	16/10	15/9	21/18	21/18	26/17	9/9
Spann. 100% längs/quer [Mpa]	24/16	17/16	18/14	19/10	17/9	23/19	23/19	32/18	9/9
Erweichungsbereich Abziehmethode [°C]	110-112	100-114	98-101	103-104	87-91	114-117	114-117	110-113	83-88
Verhalten auf Wickel	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Löst sich vom Kern ab	OK
Falten bei Schlauch- extrusion	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein
Verklebung gegen PVC	Verklebt gut	Verklebt gut	Verklebt noch	Verklebt noch	Verklebt kaum	Verklebt gut	Verklebt gut	Verklebt gut	Verklebt nicht

1. Copolyamid-Mischung, die **dadurch gekennzeichnet** ist, dass mindestens
 - a) 10–95 Gew.-% eines Copolyamids auf Basis einer Kombination aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer C₆–C₂₀, gegebenenfalls aminosubstituierten Dicarbonsäure,
 - b) 5–90 Gew.-% eines Copolyamids, welches Polyethersequenzen aufweist und
 - c) gegebenenfalls 5–50 Gew.-% weitere Copolyamide sowie gegebenenfalls 0,5–15 Gew.-% Additive enthält, wobei die Gew.-%-Angaben sich jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.
2. Copolyamid-Mischung nach Anspruch 1, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Copolyamid gemäß a) 40–95 Gew.-% einer äquimolaren Kombination aus Piperazin und Dodecandisäure und 5–60 Gew.-% 12-Aminododecansäure und/oder 11-Aminoundecansäure als Aufbaukomponenten enthält.
3. Copolyamid-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolyamid gemäß a) eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C (gemessen nach ISO 1133) von 0,5 bis 25 cm³/10 min besitzt, in einer besonders bevorzugten Ausführung von 1,5 bis 5 cm³/10 min.
4. Copolyamid-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolyamidkomponente gemäß b) unter Verwendung der Einzelkomponenten Aminododecansäure, Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethyldiamin synthetisiert wurde.
5. Copolyamid-Mischung nach einem der Ansprüche 1–4, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Copolyamid gemäß b) Polyethersequenzen auf Basis von Ethylenoxid-Polymerisaten enthält.
6. Copolyamid-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolyamid gemäß b) eine Melt Volume Flow Rate bei 150°C (gemessen nach ISO 1133) von 5 bis 50 cm³/10 min besitzt.
7. Copolyamid-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schmelztemperatur zwischen 100 und 180°C (gemessen nach DIN 53 736 B) besitzt.
8. Schmelzklebefolie auf Basis von Copolyamid-Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1–7, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengewicht der Folie zwischen 15 und 300 g/m² (gemessen nach DIN 53 352) liegt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Polyamidfolie durch Extrusion einer Copolyamid-Mischung gemäß Anspruch 1.
10. Verwendung einer Copolyamid-Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung einer Schmelzklebefolie.
11. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 8 zur Verbindung von Substraten, durch Erweichen und Aktivieren der Folie bei Temperaturen oberhalb 90°C.